

**Document 6**

Jpn. Pat. Appln. KOKAI Publication No. 61-587

1. Title of the invention

Conversion treatment liquid

2. Claims

1. A conversion treatment liquid characterized by containing trivalent chromium ions, a silicate, a fluoride and an acid.
2. A conversion treatment liquid according to claim 1, wherein the concentration of the trivalent chromium ions is 0.1 to 10 g/l, the concentration of the silicate as silicic acid ion equivalent is 0.1 to 2.0 g/l, the concentration of the fluoride as fluorine ion equivalent is 0.1 to 10 g/l, and the concentration of the acid is 0.5 to 20 g/l.
3. A conversion treatment liquid according to claim 1 or 2, wherein said liquid contains an acid mordant dye or a mordant dye at a concentration of 0.05 to 2 g/l.

3. Detailed description of the invention

The present invention relates to a conversion treatment liquid for treating a galvanized metallic surface or the like in order to form a chemical conversion coating having not only high corrosion resistance but also good optical appearance on this metal surface.

Hitherto, a chromation treatment was carried out after galvanization in order to enhance corrosion resistance of this galvanization coating, but the conventional chromation treatment liquid in general includes hexavalent chromium compounds such as chromic anhydride or potassium dichromate as the main ingredient. However, although this chromate treatment liquid using hexavalent chromium compounds has the superior advantages of imparting a chromate coating having good optical appearance and gloss and moreover high corrosion resistance, hexavalent chromium compounds have various problems in terms of the prevention of environmental pollution, for which reason it is desirable to use trivalent chromium compounds instead of hexavalent chromium compounds, and accordingly various chromate treatment liquids using trivalent chromium compounds have been proposed.

Nevertheless with previous chromate treatment liquids using trivalent chromium compounds, despite good optical appearance it was difficult to form a chromate coating having high corrosion resistance. For example the chromate treatment liquid disclosed in patent specification Sho 54-142141 contains trivalent chromium ions, fluoride ions, an acid other than nitric acid, but the corrosion resistance of this chromate coating due to this treatment liquid is not sufficient. Moreover the chromate treatment liquid disclosed in US Patent No. 4222779 contains trivalent chromium ions, sulfuric acid, hydrogen peroxide, silicic anhydride, but the coloration of the chromate coating due to



this treatment liquid is poor, and corrosion resistance also is not good. Moreover the chromate treatment liquid disclosed in US Patent No. 4169741 contains trivalent chromium ions, phosphate, silicic anhydride, and also the chromate treatment liquid disclosed in US patent No. 4384902 contains trivalent chromium, oxidizing agent, silicic anhydride, however the chromate coatings due to these treatment liquids also again have insufficient corrosion resistance and coloring.

The present inventors in consideration of this situation set out to research a conversion treatment liquid that imparts excellent corrosion resistance to galvanized or the like metallic surfaces, and at the same time makes it possible to form a chemical conversion coating having good coloring with gloss; as a result, they hit upon the present invention by finding that a conversion treatment liquid including trivalent chromium ions, silicate, fluoride and acid clearly attains the above objective, and when a metallic surface was treated by means of this treatment liquid it is possible to form a chemical conversion layer having high corrosion resistance as well as good optical appearance with gloss.

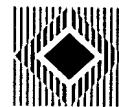
In the following, the present invention shall be explained in more detail.

With the conversion treatment liquid of the present invention, which contains trivalent chromium ions, silicate, fluoride and acid, by combining a trivalent chromium compound with the three of silicate, fluoride and acid, it is for the first time possible to form a chemical conversion coating having high corrosion resistance and good optical appearance as well. In this regard, if only one from among silicate, fluoride and acid is missing, it is not possible any more to obtain either high corrosion resistance or good optical appearance and to achieve the objective of the present invention. In particular when silicate is not contained, on top of insufficient corrosion resistance it is also insufficient under the aspect of gloss and coloration. Moreover if fluoride is missing, or if acid is missing, it is in either case insufficient under the aspect of gloss and coloration.

Here, as the source providing trivalent chromium ions contained in the conversion treatment liquid of the present invention it is possible to use one that is water soluble, for example $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$, CrCl_3 , CrF_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ etc. Of these, one or two or more are used. The concentration of trivalent chromium ions in the conversion treatment liquid is not necessarily limited, however commonly 0.1 - 10 g/l, in particular 0.5 - 2 g/l is preferred.

Moreover as the silicate it is possible to provide one or two or more of soda metasilicate, soda orthosilicate etc., with the concentration of the silicate contained in the conversion treatment liquid as the silicic acid equivalent preferably being 0.1 - 20 g/l, in particular 0.5 - 3 g/l.

Moreover as the fluoride it is possible to name hydrofluoric acid, hydrofluoroboric acid, soda silicofluoride, soda boron fluoride, acidic ammonium fluoride, soda fluoride etc., of which it is possible to use one or two or more. The concentration of fluoride as fluorine ions preferably is 0.1 - 100 g/l, in particular 0.5 - 5 g/l.



Moreover as the acid it is possible to use any organic acid or inorganic acid, however preferably inorganic acids such as nitric acid, phosphorous acid, hydrochloric acid are used. Of these acids it is possible to use one, two or more. The acid concentration preferably is 0.5 - 20 g/l, in particular 2 - 10 g/l.

Preferably the pH of the conversion treatment [liquid] of the present invention is 0.1 - 2.5, in particular 0.5 - 1.5.

It is no problem to furthermore add to the conversion treatment liquid of the present invention other prior-art known ingredients according to need, and in order to give the conversion coating various colorings, it is possible to add dyes, in particular acid mordant dyes or mordant dyes. As such a mordant dye, for example chrome blue black RC, chrome brown RH, chrome green F, anthracene blue - SWGG, chrome black AC etc. may be named. In such case, the preferred concentration of the dye is 0.05 g/l, in particular 0.1 - 0.5 g/l.

It is possible to use the conversion treatment liquid of the present invention for the conversion coating of zinc plated, zinc alloy plated, cadmium plated articles or articles of zinc or zinc alloy, and also articles of aluminum etc., wherein it is possible as the method of use to employ the usual conversion treatment method. For example when carrying out treatment on a zinc galvanization coating, it is possible, following galvanization, to immerse the zinc galvanization coating in nitric acid, afterwards immerse it in the conversion treatment liquid of the present invention, and moreover after leaving it exposed to air according to need, to perform washing with water and drying. Moreover after conversion treatment it is possible to perform a suitable post-treatment such as immersion in alkali solution, immersion in rustproofing agent or the like.

For the conversion treatment liquid of the present invention, there is no particular limitation of conditions, however it is preferred to have an immersion time of 2 - 20 seconds, in particular 5 - 15 seconds, liquid temperature of 10 - 30°C, in particular 15 - 25°C, exposure to air time of 2 - 20 seconds, in particular 5 - 15 seconds.

In the following examples are given in which the invention is explained specifically, however the present invention is not limited to these examples.

Example 1

CrCl ₃	8 g/l
Na ₄ SiO ₄	10 g/l
Na ₂ SiF ₆	5 g/l
HNO ₃	5 g/l
H ₂ SO ₄	5 g/l

Example 2

Cr ₂ (SO ₄) ₃	20 g/l
---	--------



Na_2SiO_3	8 g/l
Na_2SiF_6	2 g/l
HNO_3	10 g/l

Example 3

CrCl_3	8 g/l
Na_2SiO_3	10 g/l
NH_4HF_2	5 g/l
HNO_3	5 g/l
H_2SO_4	5 g/l
Chrome Fast Blue BX (produced by Mitsui)	0.5 g/l

When using the conversion treatment liquid of Examples 1 - 3, conversion treatment was carried out by the following method.

At first, zinc galvanization coating to a thickness of 8 μm is performed by using a zinc galvanization liquid having the following composition.

Zinc galvanization liquid composition and galvanization conditions

Composition

ZnCl_2	40 g/l
NH_4Cl	200 g/l
Asahi Zincall[?] NR-1 (by Uemura Kogyo)	30 ml/l
Asahi Zincall[?] NR-2 (by Uemura Kogyo)	1 ml/l
pH	5.8

Galvanizing conditions

Solution temperature	25°C
Cathode current density	2 A/dm ³
Galvanizing time	20 min
Stirring	air

After immersing the obtained galvanized plate in diluted nitric acid (conc. HNO_3 10 ml/l) at room temperature for 10 seconds, it is then immediately washed with water. After this, having immersed it in the conversion treatment liquid at a liquid temperature of 25°C for 10 seconds, it is taken out from the conversion treatment liquid and left exposed to air for 10 seconds. After this it is washed with water, and then immersed in warm water having a solution temperature of 50 - 60°C for 5 seconds, then dried at 50 - 60°C.



For the purpose of comparison, by using the following conversion treatment liquid and the unichromate liquid and color chromate liquid having the following composition, conversion treatment was carried out in the same way as above.

Comparative Example 1

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	10 g/l
Na_2SiF_6	2 g/l
HNO_3	8 g/l

Comparative Example 2

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	10 g/l
Na_2SiO_3	10 g/l
HNO_3	8 g/l

Comparative Example 3

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	15 g/l
Na_2SiO_3	5 g/l
Na_2SiF_6	5 g/l

Unichromate liquid

CrO_3	1 g/l
H_2SO_4	0.8 g/l
HNO_3	10 g/l

Colored chromate liquid

CrO_3	5 g/l
Na_2SO_4	2 g/l
HNO_3	10 g/l

With regard to the samples formed by the chemical conversion coating with the above method, the appearance was observed optically. The results are given in Table 1. Moreover salt spray test in accordance with JIS-2371 was performed to examine corrosion resistance. The results are shown in Table 2.

Table 1

Sample	Appearance	
Example 1	gloss slightly bluish	Examples
Example 2	"	
Example 3	strongly bluish gloss	
Comparative Example 1	glossy appearance	Comparative Examples
Comparative Example 2	appearance not glossy	
Comparative Example 3	"	
Unichromate	gloss bluish	
Colored chromate	gloss yellow	



Table 2

Material	Time period	24	48	72	96	120	
Example 1		*10	10	10	9	8	Examples
Example 2		10	10	10	9	8	
Example 3		10	10	10	9	8	
Comparative Example 1		8	5	2	-	-	Comparative Examples
Comparative Example 2		10	9	8	5	2	
Comparative Example 3		10	9	7	3	-	
Unichromate		10	10	9	7	2	
Colored chromate		10	10	10	9	5	

* Numeral indicates rating number

From the above results it can be seen that the galvanized plate treated with the conversion treatment liquid of the present invention has good optical appearance and high corrosion resistance.

[File: UEB\ref6.doc]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-587

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月6日

C 23 C 22/37

6793-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 化成処理液

⑯ 特 願 昭59-120581

⑰ 出 願 昭59(1984)6月12日

⑱ 発 明 者 久 保 元 伸 奈良市三条大路2-2-20

⑲ 発 明 者 久 保 光 康 寝屋川市高宮652-85

⑳ 出 願 人 上村工業株式会社 大阪市東区道修町3丁目18番地

㉑ 代 理 人 弁理士 小島 隆司

明 細 書

1. 発明の名称

化成処理液

2. 特許請求の範囲

1 3価のクロムイオン、ケイ酸塩、フッ化物及び酸を含有することを特徴とする化成処理液。

2 3価のクロムイオンの濃度が0.1～10^{g/l}、ケイ酸塩の濃度がケイ酸イオンとして0.1～20^{g/l}、フッ化物の濃度がフッ素イオンとして0.1～10^{g/l}及び酸の濃度が0.5～20^{g/l}である特許請求の範囲第1項記載の化成処理液。

3 酸性媒染型又は媒染型染料を0.05～2^{g/l}の濃度で含有した特許請求の範囲第1項又は第2項記載の化成処理液

3. 発明の詳細な説明

本発明は亜鉛めつき被膜等の金属表面を処理してこの金属表面に高耐食性で外観の良好な化成被膜を形成させるために用いる化成処理液に関する。

従来、亜鉛めつきを行つた後、この亜鉛めつきの耐食性を向上させるためにクロメート処理を行なっているが、従来のクロメート処理液は一般に無水クロム酸や重クロム酸カリウム等の6価のクロム化合物を主成分として含有している。しかし、この6価クロム化合物を用いたクロメート処理液は外観が良好で光沢を有しかつ耐食性の高いクロメート被膜を与えるという優れた利点を有するが、6価クロム化合物は公害防止上種々の問題があり、このため6価クロム化合物に代えて3価のクロム化合物を使用することが望まれ、このため3価のクロム化合物を用いたクロメート処理液も種々提案されている。

しかしながら、従来の3価クロム化合物を用いたクロメート処理液は、外観が良好でありしかも耐食性の高いクロメート被膜を形成することが困難であつた。例えば、特開昭54-142141号に記載されたクロメート処理液は、3価クロムイオン、フッ化物イオン、硝酸以外の酸を含有するものであるが、この処理液によるクロメート被

膜は耐食性が十分でない。また、米国特許第4222779号に記載されたクロメート処理液は3価クロムイオン、硫酸、過酸化水素、無水ケイ酸を含有するものであるが、この処理液によるクロメート被膜は色調も悪く、耐食性も良くない。更に、米国特許第4169741号に記載されたクロメート処理液は3価クロムイオン、リン酸塩、無水ケイ酸を含有し、また米国特許第4384902号に記載されたクロメート処理液は3価クロム、酸化剤、無水ケイ酸を含有するものであるが、これらの処理液によるクロメート被膜もまた耐食性、色調が十分でない。

本発明者らは、上記事情に鑑み、亜鉛めつき被膜等の金属表面に対して優れた耐食性を付与すると共に、光沢のある良好な色調の化成被膜を形成できる化成処理液について鋭意、研究を進めた結果、3価のクロムイオン、ケイ酸塩、フッ化物及び酸を含有する化成処理液が上記目的を確実に達成し、この処理液で金属表面を処理した場合、高耐食性を有し、しかも光沢のある外観の良好な化

成被膜を形成し得ることを知見し、本発明をなすに至つたものである。

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明に係る化成処理液は、3価のクロムイオン、ケイ酸塩、フッ化物及び酸を含有するものであり、3価のクロム化合物にケイ酸塩、フッ化物及び酸の三者を組合せることにより、初めて高耐食性でしかも良好な外観の化成被膜を形成することができたものである。これに対し、ケイ酸塩、フッ化物及び酸のいずれか一つでも欠けると高耐食性かつ外観の良好な化成被膜は得られず、本発明の目的が達成され得ない。特に、ケイ酸塩を含有しない場合は耐食性が十分でない上、光沢、色調の面でも十分でない。更に、フッ化物を含有しない場合、酸を含有しない場合は、いずれも光沢、色調の面で十分でない。

ここで、本発明の化成処理液において含有される3価のクロムイオンの供給源としては、水に可溶性であればいずれのものでもよく、例えば、 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ 、 CrCl_3 、 CrF_3 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、

等が挙げられ、これらの1種又は2種以上が使用される。化成処理液中の3価のクロムイオンの濃度は必ずしも限定されないが、通常0.1~10 g/l、特に0.5~2 g/lとすることが好ましい。

また、ケイ酸塩としてはメタケイ酸ソーダ、オルソケイ酸ソーダ等の1種又は2種以上によつて供給することができ、ケイ酸塩の濃度はケイ酸イオンとして化成処理液中に0.1~20 g/l、特に0.5~3 g/l含有されるようにすることが好ましい。

更に、フッ化物としてはフッ化水素酸、ホウフッ化水素酸、ケイフッ化ソーダ、ホウフッ化ソーダ、酸性フッ化アンモニウム、フッ化ソーダ等が挙げられ、その1種又は2種以上を使用し得る。フッ化物の濃度はフッ素イオンとして0.1~10 g/l、特に0.5~5 g/lとなるようにすることが好ましい。

更にまた、酸としては有機酸、無機酸のいずれのものも使用できるが、好ましくは硝酸、硫酸、塩酸などの無機酸が使用される。なお、これらの

酸はその1種を用いても2種以上を併用してもよい。酸の濃度は0.5~20 g/l、特に2~10 g/lが好ましい。

なお、本発明化成処理のpHは0.1~2.5、特に0.5~1.5であることが好ましい。

本発明の化成処理液中には、更に必要に応じて従来公知の成分を加えても差支えなく、また化成被膜に種々の色調を与えるために染料、特に酸性媒染型又は媒染型の染料を添加することができる。このような染料としては、例えばクロム・ブルー、ブラックRC、クローム・ブラウンRH、クローム・グリーンF、アンストラセン・ブルーSWGG、クローム・ブラックAC等が挙げられる。この場合、染料の濃度は0.05~2 g/l、特に0.1~0.5 g/lとすることが好ましい。

本発明の化成処理液は亜鉛めつき、亜鉛合金めつき、カドミウムめつき、或いは亜鉛や亜鉛合金製の部品、更にアルミニウム部品などの化成処理に使用することができるが、その使用方法としては通常の化成処理方法を採用することができる。例

えば、亜鉛めつき被膜に対して処理を行なう場合は、亜鉛めつき後、亜鉛めつき被膜を硝酸浸漬し、次いで本発明化成処理液に浸漬し、更に必要により適宜時間空中放置してから水洗、乾燥を行なうなどの方法を採用することができる。また、化成処理後、アルカリ溶液に浸漬したり、防錆剤に浸漬したりなど、適宜な後処理を行なうこともできる。

なお、本発明化成処理液の処理条件は、特に制限されないが、浸漬時間2～20秒、特に5～15秒、液温10～30℃、特に15～25℃、空中放置時間2～20秒、特に5～15秒とすることが好ましい。

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

〔実施例1〕

CrCl_3	8 g/l
Na_2SiO_3	10 "
Na_2SiF_6	5 "

ル上に約8μの亜鉛めつきを行なう。

亜鉛めつき液組成及びめつき条件

組成

ZnCl_2	40 g/l
NH_4Cl	200 "
アサヒジンコーンNR-1 (上村工業社製)	30 ml/l
アサヒジンコーンNR-2 (上村工業社製)	1 "
pH	5.8

めつき条件

浴温	25℃
陰極電流密度	2 A/dm ²
めつき時間	20分
攪拌	空気

次に得られた亜鉛めつき板を希硝酸(濃 HNO_3 10 ml/l)中に室温で10秒間浸漬した後、直ちに水洗する。次いで、前記化成処理液中に液温25℃において10秒間浸漬した後、化成処理液より取り出し、空气中に10秒間放置する。その後水

HNO_3	5 g/l
H_2SO_4	5 g/l

〔実施例2〕

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	20 g/l
Na_2SiO_3	8 "
Na_2SiF_6	2 "
HNO_3	10 "

〔実施例3〕

CrCl_3	8 g/l
Na_2SiO_3	10 "
NH_4HF_2	5 "
HNO_3	5 "
H_2SO_4	5 "
クロム・ファスト・ブルー	0.5 "

BX(三井製)

(Chrome Fast Blue

BX)

実施例1～3の化成処理液を用いて下記方法により化成処理を行なった。

まず、下記組成の亜鉛めつき液を用いてスチー

洗し、更に浴温50～60℃の温水中に約5秒間浸漬し、50～60℃で乾燥した。

比較のため下記化成処理液並びに下記組成のユニクロメート液及び有色クロメート液を使用し、上記と同様にして化成処理を行なった。

〔比較例1〕

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	10 g/l
Na_2SiF_6	2 "
HNO_3	8 "

〔比較例2〕

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	10 g/l
Na_2SiO_3	10 "
HNO_3	8 "

〔比較例3〕

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	15 g/l
Na_2SiO_3	5 "
Na_2SiF_6	5 "

〔ユニクロメート液〕

CrO_3	1 g/l
H_2SO_4	0.8 "

HNO₃

10 g/ℓ

〔有色クロメート液〕

CrO₃

5 g/ℓ

Na₂SO₄

2 "

HNO₃

10 "

上記方法により化成被膜が形成されたサンプルにつき、その外観を目視によつて観察した。その結果を第1表に示す。また、JIS-2371に規定する塩水噴霧テストを実施し、耐食性を調べた。結果を第2表に示す。

第 1 表

試 料	外 観	
実施例 1	光沢ある若干青味	実施例
" 2	"	
" 3	青味の強い光沢	
比較例 1	光沢ある外観	比較例
" 2	光沢が無い外観	
" 3	光沢が無い外観	
ユニクロメート	光沢ある青味	
有色クロメート	光沢ある黄金色	

試料	経過時間	24	48	72	96	120	
実施例 1	*10	10	10	10	9	8	実施例
" 2	10	10	10	9	8	8	
" 3	10	10	10	9	8	8	
比較例 1	8	5	2	-	-	-	比較例
" 2	10	9	8	5	2	-	
" 3	10	9	7	3	-	-	
ユニクロメート	10	10	9	7	2	-	
有色クロメート	10	10	10	9	5	-	

* 数字はレーティングナンバーを示す

上記の結果より、本発明化成処理液で処理しためつき板は外観が良好な上耐食性が高いことが知見される。

出 願 人 上村工業株式会社

代 理 人 小 島 隆 司